



(11)

Offenlegungsschrift**26 48 968**

(21)

Aktenzeichen:

P 26 48 968.9-24

(22)

Anmeldetag:

28. 10. 76

(43)

Offenlegungstag:

5. 5. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

29. 10. 75 Japan 50-129312

(54)

Bezeichnung:

Hitzebeständiger rostfreier Stahl

(71)

Anmelder:

Nippon Steel Corp., Tokio

(74)

Vertreter:

König, R., Dr.-Ing.; Bergen, K., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

(72)

Erfinder:

Kado, Satoshi; Yamazaki, Taketomo; Fujisawa, Kanagawa;
Sakamoto, Tetsu, Machida, Tokio; Yamanaka, Mikio, Yamato;
Yoshida, Kotaro, Sagamihara; Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

NIPPON STEEL CORPORATION

No. 6-3, 2-chome, Ote-machi, Chiyoda-ku, Tokio /Japan

Patentansprüche:

1. Hitzebeständiger, insbesondere bei hohen Temperaturen oxydationsbeständiger austenitischer Stahl, bestehend aushöchstens 0,2% Kohlenstoff, höchstens 1,0% Silizium, höchstens 2,0% Mangan, 12 bis 40% Nickel, 9 bis 25% Chrom, über 4,5% bis 6% Aluminium sowie einzeln oder nebeneinander höchstens 0,8% Titan, Niob und Zirkonium, Rest einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen Eisen.
2. Stahl nach Anspruch 1, der jedoch zusätzlich noch höchstens 0,1% Seltener Erdmetalle enthält.
3. Stahl nach Anspruch 1 oder 2, dessen Nickelgehalt jedoch mindestens 22% beträgt.
4. Stahl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dessen Nickelgehalt jedoch mindestens 34% beträgt.
5. Stahl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, der jedoch mit Kalzium und/oder Magnesium desoxydiert worden ist.
6. Verwendung eines Stahls nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Werkstoff für Gegenstände, die bei hohen Temperaturen eine hohe Festigkeit sowie Oxydations- und Korrosionsbeständigkeit besitzen müssen.

d

7. Verwendung eines Stahls nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Werkstoff für Gegenstände, die eine gute Verformbarkeit, hohe Tiefziehbarkeit, Zähigkeit und Schweißrissbeständigkeit besitzen müssen.
8. Verwendung eines Stahls nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Werkstoff für Kraftfahrzeugabgas-Systeme, Strahlungsrohre, Reaktoren und Heizelemente.

my

Dr.-Ing. Reimar König

Cecilienallee 76 4 Düsseldorf 30 Telefon 452008 Patentanwälte

Dipl.-Ing. Klaus Bergen

27. Oktober 1976
31 143 K

NIPPON STEEL CORPORATION

No.6-3, 2-chome, Otemachi, Chiyoda-ku, Tokio, Japan"Hitzebeständiger rostfreier Stahl"

Die Erfindung bezieht sich auf einen austenitischen hitzebeständigen, bei hohen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre einen gleichmäßigen Aluminiumoxydüberzug bildenden Stahl mit hoher und bleibender Oxydations- und Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen.

Bekannte Chrom-Aluminium-Stähle werden unter anderem als Werkstoff für Heizelemente eingesetzt und bilden bei hohen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre auf ihrer Oberfläche einen schützenden Al_2O_3 -Überzug, der ihnen eine hohe Beständigkeit gegenüber Schwefel und Vanadiumpentoxyd verleiht. Bei ferritischen Stählen ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, die aus deren geringer Festigkeit bei hohen Temperaturen resultieren.

Austenitische rostfreie Stähle besitzen hingegen eine gute Kaltverformbarkeit und Warmfestigkeit, während ihre oxydischen Überzüge eine geringe Beständigkeit gegen ein Abblättern bzw. eine geringe Temperaturwechselbeständigkeit besitzen und sich bei einem zyklischen Erwärmen sowie bei Erosion ein beträchtlicher Gewichtsverlust ergibt.

Um dem entgegenzuwirken, ist es aus der japanischen Ausgeschrift 47-11576, der britischen Patentschrift 1 147 574,

der französischen Patentschrift 1 555 208, den japanischen Offenlegungsschriften 48-30 621, 49-23 125, 50-24 117 und 50-51 411 bekannt, hitzebeständige austenitische Nickel-Chrom-Stähle mit Aluminium zu legieren. Ähnliche austenitische Stähle sind aus den japanischen Auslegeschriften 34-2554 und 47-23 054, der japanischen Offenlegungsschrift 48-13 213 und der deutschen Patentschrift 2 135 180 bekannt. Darüber hinaus beschreibt die japanische Auslegeschrift 49-32 685 einen hitzebeständigen ferritisch-austenitischen Stahl und lehrt die russische Patentschrift 287 316 ein Verfahren zum pulvermetallurgischen Herstellen derartiger Stähle.

Bei den bekannten Stählen beträgt der Aluminiumgehalt höchstens 4,5%; sie besitzen demzufolge zwar eine verbesserte Oxydationsbeständigkeit, jedoch keinen stabilen und insbesondere gleichmäßigen Oxydfilm. Ein weiterer Nachteil ergibt sich daraus, daß der Oxydfilm wie bei üblichen rostfreien austenitischen Stählen im wesentlichen aus Eisen-Nickel- und Chromspinellen besteht. Ein derartiger Oxydüberzug ist für Sauerstoff und Stickstoff durchlässig, so daß sich bei hohen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre eine dicke oxydische Zwischenschicht bildet und sich darunter in der Metallocberfläche Titan- und Aluminiumnitrid ausscheiden. Dies zeigt sich deutlich an dem in Fig. 2b wiedergegebenen oberflächennahen Gefügequerschnitt durch einen Stahl mit 24% Chrom, 24% Nickel und 2% Aluminium nach einer Oxydation.

Obgleich die Oxydationsbeständigkeit der aluminiumhaltigen Nickel-Chrom-Stähle besser ist als bei üblichen Nickel-Chrom-Stählen, unterliegen diese Stähle dem Nachteil einer Gewichtsabnahme durch Abblättern. Hinzu kommt bei langzeitiger Temperaturbeanspruchung eine erhebliche Ausscheidung von Aluminiumnitrid, die naturgemäß auf Kosten der durch das Alu-

minium bedingten Oxydationsbeständigkeit geht. Von einem bestimmten Zeitpunkt an kommt es daher zu einem abrupten Verlust der Oxydationsbeständigkeit.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, einen hitzebeständigen, aluminiumhaltigen austenitischen Nickel-Chrom-Stahl mit hoher und insbesondere bleibender Oxydations-, Erosions- und Abblätterungsbeständigkeit zu schaffen. Insbesondere soll der Stahl auch bei langandauernder Wärmebeanspruchung in oxydierender Atmosphäre weder eine oxydische Zwischenschicht bilden noch Aluminiumnitrid ausscheiden und demgemäß eine hohe Langzeitbeständigkeit besitzen.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Stahl mit höchstens 0,2% Kohlenstoff, höchstens 1,0% Silizium, höchstens 2,0% Mangan, 12 bis 40% Nickel, 9 bis 25% Chrom und 4,5 bis 6% Aluminium sowie einzeln oder nebeneinander höchstens 0,8% Titan, Niob und Zirkonium, Rest einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen Eisen,

Der erfindungsgemäße Stahl bildet in oxydierender Atmosphäre einen im wesentlichen aus Aluminiumoxyd bestehenden, gleichmäßig durchgehenden, für Sauerstoff und Stickstoff undurchlässigen und insbesondere abblätterungsbeständigen Überzug. Hinzu kommt ein äußerst geringer Anteil von Delta-Ferrit im Gefüge und damit eine hohe Warmfestigkeit und Verformbarkeit im Vergleich zu herkömmlichen hitzebeständigen austenitischen Stählen.

Außer den vorerwähnten Elementen kann der Stahl zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit und Warmverformbarkeit noch höchstens 0,1% Seltene Erdmetalle wie Yttrium, Cerium und Lanthan enthalten.

Der Kohlenstoff gehört zu den Austenitbildnern und verleiht

dem Stahl eine hohe Warmfestigkeit, wenngleich sich bei Kohlenstoffgehalten über 0,2% eine unzulässige Menge Chromkarbid ausscheidet und zu SigmaPhase umwandelt. Dies führt zu einer Versprödung bei Betriebstemperaturen von 600 bis 900°C, deren Folge eine schlechte Verformbarkeit und insbesondere Kantenrisse beim Warmwalzen sowie eine unzureichende Zähigkeit ist. Der Kohlenstoffgehalt darf daher 0,2% nicht übersteigen.

Silizium verbessert die Oxydationsbeständigkeit, wenngleich diese bei dem obenerwähnten Stahl durch einen Aluminiumoxyd-Überzug gewährleistet wird und demzufolge das Silizium insoweit nur eine Hilfsfunktion ausübt. Andererseits ist das Silizium ein Ferritbildner und beeinträchtigen Siliziumgehalte über 1% die Verformbarkeit, Schweißbarkeit und Zähigkeit. Der Stahl darf daher nicht mehr als 1,0% Silizium enthalten.

Das Mangan gehört zu den Austenitbildnern, kann jedoch die Oxydationsbeständigkeit bei Gehalten über 2% beeinträchtigen. Der Stahl darf daher nicht mehr als 2,0% enthalten.

Das Nickel ist wesentlich für ein austenitisches Gefüge sowie die Warmfestigkeit und Kaltzähigkeit. Der Stahl muß daher mindestens 12% Nickel enthalten, selbst wenn sich die Gehalte der Ferritbildner Chrom und Aluminium an der unteren Grenze bewegen. Liegen die Gehalte an Chrom und Aluminium hingegen im Bereich der oberen Gehaltsgrenzen, dann muß der Nickelgehalt 34% betragen, obgleich sich damit die Produktionskosten erhöhen. Der Nickelgehalt ist auf maximal 40% begrenzt.

Im Hinblick auf einen bei hohen Temperaturen stabilen Austenit sowie eine hohe Festigkeit einschließlich einer hohen Kriechfestigkeit bei Temperaturen von 1000°C und mehr sollte der Nickelgehalt mindestens 22% betragen.

Das Chrom gehört wie das Nickel und Aluminium zu den unerlässlichen Legierungsbestandteilen und garantiert eine hohe Oxydationsbeständigkeit sowie trotz des verhältnismäßig hohen Aluminiumgehaltes eine Duktilität und Zähigkeit, wie sie herkömmliche Stähle besitzen. Der Chromgehalt muß daher mindestens 9% betragen. Andererseits erfordern Chromgehalte über 25% höhere Nickelgehalte und können eine gewisse Sigmaversprödung sowie eine dem Delta-Ferrit ähnliche Phase bei langzeitiger Temperaturbeanspruchung mit sich bringen. Der Chromgehalt beträgt daher 9 bis 25%.

Der Aluminiumgehalt von mindestens 4,5% gewährleistet einen gleichmäßigen und bei hohen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre stabilen Aluminiumoxydüberzug. Bei Aluminiumgehalten unter 4,5% besteht der Überzug hauptsächlich aus Spinellen des Eisens, des Chroms und des Nickels. Selbst wenn sich ein Überzug aus Aluminiumoxyd bildet, entstehen bei hohen Betriebstemperaturen Spinelle oder bildet sich das Aluminiumoxyd nur örtlich.

Andererseits gehört das Aluminium zu den starken Ferritbildnern, weswegen Aluminiumgehalte über 6% zum Entstehen von Delta-Ferrit führen, ein Zwei-Phasen-Gefüge bilden und die Zähigkeit beeinträchtigen. Der Aluminiumgehalt beträgt daher 4,5 bis 6%.

Titan, Niob und Zirkonium gehören zu den Karbid- und Sulfidbildnern; sie verhindern demgemäß Karbid- und Sulfidausscheidungen an den Korngrenzen. Damit unterdrücken diese Elemente das Entstehen von Kantenrissen beim Warmwalzen. Hinzu kommt, daß sich Titan und Zirkonium in und/oder in der Nähe des Aluminiumoxydüberzugs feindispers ausscheiden und dem Überzug eine höhere Festigkeit verleihen. Gehalte über 0,8% bringen hingegen eine Versprödung mit sich.

Die Seltenen Erdmetalle wie Yttrium, Cerium und Lanthan verbessern sowohl die Oxydationsbeständigkeit als auch die Warmverformbarkeit. Gehalte über 0,1% beeinträchtigen hingegen die Warmverformbarkeit.

Phosphor, Schwefel und Stickstoff sind innerhalb der üblichen Gehaltsgrenzen für Verunreinigungen unschädlich, wenngleich ihre Gehalte im Hinblick auf die Schweißbarkeit und mechanischen Eigenschaften möglichst gering gehalten werden sollten.

Ein hitzebeständiger austenitischer Stahl der obenerwähnten Zusammensetzung enthält verhältnismäßig wenig Delta-Ferrit, der zudem noch wenig schädlich ist. Außerdem wirkt ein beim Schweißen entstehender Delta-Ferrit dem Entstehen von Schweißrissen und einem Kornwachstum entgegen.

Die Warmverformbarkeit und Oxydationsbeständigkeit des Stahls lassen sich durch eine Desoxydation mit Kalzium und/ oder Magnesium weiter verbessern.

Der sich bei hohen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre bildende Überzug aus Aluminiumoxyd verleiht dem Stahl eine dauerhafte Oxydationsbeständigkeit. Je nach der Verwendung des Stahls sollte das betreffende Fertigteil zunächst bei hoher Temperatur in oxydierender Atmosphäre gegläutet werden, um einen schützenden Überzug aus Aluminiumoxyd zu erzeugen. So bildet sich bei einem zweiundzwanzigstündigen Glühen und einer Temperatur von 1200°C in einer oxydierenden Atmosphäre ein gleichmäßiger und insbesondere durchgehender, mehrere µm dicker Überzug aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, der den Stahl vor Oxydationsverlusten bewahrt und ein Eindringen von Stickstoff bei hohen Temperaturen unterbindet. Da die Wachstumsgeschwindigkeit des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehr gering ist, unterliegt der Stahl selbst bei einer langzeitigen Temperaturbeanspruchung keiner Gewichtsabnahme.

9

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und der Zeichnungen des näheren erläutert.

In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 eine grafische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Gewichtszunahme infolge Oxydations und der Glühzeit bei einer Glühtemperatur von 1200°C ,

Fig. 2a die Gefügeaufnahme einer Querprobe des Stahls 2 der Tabelle I nach einem zweihundertstündigen oxydierenden Glühen bei 1200°C ,

Fig. 2b die Gefügeaufnahme einer Querprobe aus dem oberflächennahen Bereich des herkömmlichen Nickel-Chrom-Aluminium-Stahls 13 der Tabelle I nach einem zweihundertstündigen oxydierenden Glühen bei 1200°C ,

Fig. 2c eine vergrößerte Gefügeaufnahme entsprechend Fig. 1,

Fig. 3 eine grafische Darstellung der Gewichtsabnahme beim zyklischen Erwärmen auf 1200°C in einer Atmosphäre aus Motorabgas und

Fig. 4 eine grafische Darstellung der Schweißempfindlichkeit verschiedener Stähle.

Beispiel 1

Mehrere Stähle 1 bis 12 sowie herkömmliche Stähle 13 bis 17

70

der aus Tabelle I ersichtlichen Zusammensetzung wurden eingeschmolzen, nach dem Vergießen zunächst ausgeschmiedet und warmgewalzt, geglüht, bis auf eine Enddicke von 1,5 mm zu Blechen ausgewalzt und abschließend lösungsgeglüht. Bei dem Stahl 13 handelt es sich um einen herkömmlichen Nickel-Chrom-Aluminium-Stahl, bei dem Stahl 15 um AISI 310S, bei dem Stahl 16 um Incolloy 800 und bei dem Stahl 17 um einen herkömmlichen Chrom-Aluminium-Stahl.

Stahlproben der Abmessungen 1,5 x 20 x 50 mm wurden geschliffen und während eines zwanzigstündigen oxydierenden Glühens bei 1200°C an Luft fortlaufend ausgewogen. Die Messergebnisse gibt das Diagramm der Fig. 1 für die einzelnen Proben wieder. Der Kurvenverlauf des Diagramms der Fig. 1 zeigt, daß die Proben aus dem herkömmlichen Nickel-Chrom-Aluminium-Stahl, aus dem Stahl AISI 310 S sowie aus Incolloy 800 einer verhältnismäßig starken Gewichtszunahme unterlagen, während die Gewichtszunahmen bei den unter die Erfindung fallenden Stählen 1 bis 12 und bei dem Chrom-Aluminium-Vergleichsstahl 12 ähnlich sowie äußerst gering sind. Bei einer makroskopischen Untersuchung ergab sich, daß die herkömmlichen Stähle ein schwarzes, die unter die Erfindung fallenden Stähle ebenso wie der Chrom-Aluminium-Vergleichsstahl hingegen ein braunes Aussehen besaßen. Somit ist die Oxydationsbeständigkeit des unter die Erfindung fallenden Stahls der des Chrom-Aluminium-Vergleichsstahls ähnlich.

Bei weiteren, zweihundert Stunden bei 1200°C an Luft oxydierend geglühten Proben wurden die Oxydüberzüge mit Hilfe eines Röntgen-Diffraktometers untersucht sowie anhand von in Kunststoff eingebetteten polierten Schliffen die Überzugsdicke und die Ausscheidungen bestimmt.

709818/0814

11

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt. Außerdem beziehen sich die Gefügeaufnahmen der Fig. 2a auf den unter die Erfindung fallenden Stahl 2 sowie die Gefügeaufnahme der Fig. 2b auf den herkömmlichen Nickel-Chrom-Aluminium-Stahl 13, während die Gefügeaufnahme der Fig. 2c eine vergrößerte Darstellung der Gefügeaufnahme des Stahls 2 beinhaltet.

Die Gefügeaufnahmen zeigen, daß bei den unter die Erfindung fallenden Stählen die Schicht nach einem zweihundertstündigen Luftglühen bei 1200°C im wesentlichen aus Al_2O_3 mit einer Schichtdicke von 5 bis $8 \mu\text{m}$ besteht und das Gefüge lediglich geringfügige Titannitrid-Ausscheidungen im Austenitkorn aufweist. Bei den schwarzen Gefügebestandteilen der Gefügeaufnahme gemäß Fig. 2a handelt es sich um Delta-Ferrit.

Im Gegensatz dazu entsteht beim oxydierenden Glühen im Falle eines Nickel-Chrom-Aluminium-Stahls eine dicke Zwischenschicht aus Aluminiumoxyd unter einer im wesentlichen aus $(\text{Fe-Cr})_3\text{O}_4$ bestehenden Außenschicht und sind im Grundgefüge große Aluminiumnitrid und Titannitrid-Ausscheidungen erkennbar.

Tabelle I

Stahl	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Ti	Nb	Zr	Y	Ce	La	Delta-Ferrit (%)
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	0.041	0.81	1.02	15.2	9.8	4.96	0.41	-	-	-	-	-	6.5
2	0.076	0.53	1.04	22.3	15.7	4.76	0.42	-	-	-	-	-	1.5
3	0.057	0.47	1.02	24.2	18.5	4.68	0.38	-	-	-	-	-	3.7
4	0.052	0.57	1.05	28.6	23.1	4.60	0.41	-	-	-	-	-	5.0
5	0.022	0.52	0.98	25.5	18.4	4.63	0.22	0.19	-	-	-	-	-0.3
6	0.015	0.32	0.45	33.1	23.4	5.83	0.34	-	0.14	-	-	-	2.3
7	0.092	0.17	0.38	36.7	24.8	5.57	0.22	0.10	0.13	-	-	-	-7.2
8	0.043	0.24	1.10	22.9	10.4	5.12	-	-	0.32	-	-	-	-14.8
9	0.023	0.25	1.07	22.8	18.0	5.05	-	0.25	0.18	0.02	-	-	7.9
10	0.043	0.60	1.06	23.7	18.8	4.85	0.20	-	0.22	-	0.03	-	7.8
11	0.058	0.52	1.07	25.6	21.2	4.52	0.35	-	-	-	0.02	0.01	6.9
12	0.064	0.18	1.61	33.3	24.1	5.02	-	0.33	-	0.01	0.02	-	-4.7
13	0.073	0.21	1.21	23.8	22.6	1.97	0.28	-	-	-	-	-	-6.5
14	0.023	0.54	0.27	29.3	27.9	3.59	0.24	-	0.22	-	0.03	-	10.8
15	0.052	0.74	0.91	20.3	25.2	-	-	-	-	-	-	-	-5.0
16	0.005	0.42	1.31	31.9	20.5	0.45	0.56	-	-	-	-	-	-44.2
17	0.018	0.10	0.12	-	21.8	2.4	0.32	-	-	-	-	-	100

709818 / 0814

- 10 -

2

2648968

13

Die Menge des Delta-Ferrits wurde nach der Formel:

$$\begin{aligned} & 3.0 \lfloor (\%Cr) + 1.5 (\%Si) + 2.5 (\%Al) \rfloor \\ & - 2.8 \lfloor (\%Ni) + 0.5 (\%Mn) + 30 \lfloor (\%C) + (\%N) \rfloor \rfloor \\ & - 12 \lfloor \frac{Wi}{Mi} \rfloor - 19.8 \rfloor \end{aligned}$$

bestimmt, wobei Wi die Summe der Gewichtsprozente des Titans, des Niobs und des Zirkoniums, Mi die Summe der Atomgewichte des Titans, des Niobs, des Zirkoniums sind und der Wert Null ist, wenn

$$\lfloor (\%C) + (\%N) - 12 \lfloor \frac{Wi}{Mi} \rfloor \rfloor$$

einen negativen Wert annimmt. Der Stickstoffgehalt wurde bei der Berechnung mit 0,02% angesetzt. Bei dem Stahl 17 wurde die Menge des Delta-Ferrits ausgemessen.

Die Versuchsergebnisse machen deutlich, daß der Aluminiumoxydüberzug mit einer Dicke von einigen μ m einen hervorragenden Schutz gegen Oxydation und Aufstickung bei hohen Temperaturen gewährt.

Tabelle II

Stahl	Hauptbestandteil	Nebenbestandteil	Schichtdicke (μm)	Ausscheidungsphase
2	α -Al ₂ O ₃	NiCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ Cr ₂ O ₃	5- 7	TiN
5	"	"	5- 8	"
7	"	"	5- 7	"
10	"	"	4- 6	"
12	"	"	5- 7	"
13	(Fe-Cr) ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	-140	TiN, Al ₂ O ₃ AlN
16	"	"	60- 70	"

Bei den Proben 13 und 16 schließt die angegebene Schichtdicke auch die oxydische Zwischenschicht ein.

Beispiel 2

Um die Eignung des in Rede stehenden Stahls als Werkstoff für Vorrichtungen zum Reinigen des Abgases von Kraftfahrzeugen nachzuweisen, wurden einige der in Tabelle I aufgeführten Proben einem Zwischenglühen im Elektrorohrofen bei 1200°C in einer strömenden Atmosphäre aus dem Abgas eines Benzинmotors und Luft für die Nachverbrennung unterworfen.

Die Proben wurden auf die Abmessungen 1,5 x 20 x 50mm gebracht, geschliffen und gewaschen. Jeder Glühzyklus bestand aus einem dreißigminütigen Erwärmen und einem dreißigminütigen Abkühlen an Luft. Alle fünfzig Zyklen wurden die Proben mit den aus der nachfolgenden Tabelle III ersichtlichen Ergebnissen ausgewogen. Der Kurvenverlauf im Diagramm der Fig.3 belegt den beträchtlichen Gewichtsverlust der herkömmlichen austenitischen Stähle 13, 15 und 16 im Gegensatz zu den unter die Erfindung fallenden Stählen 3, 5, 6 und 9 bis 11 sowie zu dem Vergleichsstahl 17, dessen Gewichtsänderung gleichzeitig die untere Grenze des Streubandes beinhaltet.

Weiterhin geben die Daten der nachfolgenden Tabelle III die Gewichtsänderungen von unter die Erfindung fallenden Stahlproben nach einem zweihundertstündigen zyklischen Glühen bei 1200°C in einer Abgasatmosphäre wieder. Die Daten zeigen, daß die Gewichtsänderung bei den Seltenen Erdmetalle enthaltenden Stählen 9 bis 11 im Vergleich zu den keine Seltenen Erdmetalle enthaltenden Stählen 3, 5 und 6 besonders gering ist.

16

Tabelle III

Stahl	Cr (%)	Gewichtsänderung mg/cm ²)
3	18	+ 9,6
5	"	+ 8,8
6	22	+ 4,1
9	18	+ 3,9
10	"	+ 4,2
11	22	+ 3,6
17	"	+ 3,1

709818/0814

2648968

- 15 -

17

Tabelle IV

Stahl	Streckengrenze (h bar)	Zugfestigkeit (h bar)	Dehnung (%)	Erichsen-Tiefung (mm)	Dehnung (%)	Dehnungsverhältnis (%)
1	33,0	76,2	32,0	10,5	33,7	105
2	31,2	71,8	37,4	11,2	36,2	97
3	32,8	73,1	35,9	11,0	36,1	101
4	32,5	74,2	35,2	11,0	36,9	105
5	29,5	67,7	38,0	11,3	37,8	99
6	30,8	69,4	40,3	11,1	41,5	103
7	24,8	61,3	48,1	12,1	45,9	95
8	22,4	55,3	47,2	12,2	42,9	91
9	37,2	81,7	32,8	10,3	33,5	102
10	33,8	79,2	30,8	10,2	33,2	108
11	32,4	78,2	31,6	10,5	33,5	105
12	28,0	63,4	39,9	11,4	40,7	102
13	27,8	61,0	47,0	12,8	26,0	55
14	31,2	82,4	22,3	7,7	17,4	78
15	27,1	56,0	41,5	11,5	42,2	102
16	22,4	57,9	43,0	11,8	36,9	86
17	38,5	54,5	27,8	10,2	5,2	19

709818/0814

Beispiel 3

Blechproben mit einer Dicke von 1,5 mm wurden einem Zugversuch bei Raumtemperatur gemäß JIS 13-B und dem Erichsen-Tiefungsversuch unterworfen.

Übereinstimmende Proben wurden außerdem dreihundert Stunden bei 1150°C an Luft geglüht und ebenfalls dem Zugversuch unterworfen. Die Versuchsergebnisse einschließlich des Verhältnisses der Dehnungen vor und nach dem Glühen (letzte Spalte) sind in der Tabelle IV zunächst für die ungeglühten und dann für die geglühten Proben zusammengestellt; sie zeigen, daß die Stähle 1 bis 12 trotz ihres hohen Aluminiumgehaltes eine Dehnung über 30% und eine Erichsen-Tiefung über 10 mm besitzen und demzufolge ebensogut verformbar sind wie herkömmliche Stähle. Des weiteren ergibt sich nach Tabelle IV eine wesentliche Beeinträchtigung der Zugfestigkeit und Dehnung der herkömmlichen Stähle 13, 14 und 17 nach dem dreihundertstündigen Glühen bei 1150°C. Im Gegensatz zu einer teilweise besseren Dehnung oder allenfalls mit wenig beeinträchtigter Dehnung bei den Stählen 1 bis 12, deren Dehnung in jedem Falle über 33% liegt. Bei der metallografischen Untersuchung des Nickel-Chrom-Aluminium-Vergleichsstahls 13 ergaben sich zahlreiche Titan- und Aluminiumnitridausscheidungen im Grundgefüge, bei dem Eisen-Chrom-Aluminium-Vergleichsstahl 17 hingegen ein außerordentlich starkes Kornwachstum, vermutlich als Ursache für die verringerte Dehnung. Bei den Stählen 1 bis 12 wurden hingegen lediglich geringfügige Titannitrid-Ausscheidungen festgestellt, die bei den Seltene Erdmetalle enthaltenden Stählen 9 bis 12 besonders gering waren.

Somit zeigen die Versuche, daß sich die unter die Erfindung fallenden Stähle ebenso leicht verformen lassen wie herkömmliche Vergleichsstähle, darüber hinaus aber auch einen dichten und zusammenhängenden, gegen Oxydation und Aufsticken bei hohen Temperaturen dauerhaft schützenden Überzug aus Aluminiumoxyd besitzen.

709818/0814

Beispiel 4

Um die Schweißbarkeit der in Rede stehenden Stähle nachzuweisen, wurden einige Proben der aus Tabelle I ersichtlichen Zusammensetzung dem Tigama-Jig-Schweißriss-Versuch unterworfen. Bei diesem Versuch wird die austenitischen Stählen eigentümliche Schweißrissempfindlichkeit bei hohen Temperaturen am Schweißgut gemessen und dabei der mittlere Teil eines Stahlblechs bei einem WIG-Umfangsschweißen stark verspannt. Das Verspannen geschieht dabei mit Hilfe eines von unten wirksamen Kugelstempels unmittelbar nach Beendigung des Schweißens. Bei diesem Versuch wird die Schweißrissempfindlichkeit aus dem Verhältnis der Schweißrisslänge zum Durchmesser des Schweißguts gemessen. Der Schweißversuch wurde mit einer Stromstärke von 5A, einem Stromdurchgang von 5 Sekunden mit Argon als Inertgas sowie einer Zusatzspannung von 1,0% durchgeführt. Die Schweißrisslänge wurde mit Hilfe eines Mikroskops bei dreifacher Vergrößerung ermittelt. Die Versuchsergebnisse sind aus der grafischen Darstellung der Fig. 4 ersichtlich. Wie Fig. 4 ohne weiteres erkennen läßt, besitzen die Stähle 3, 4, 10 und 11 eine weitaus geringere Schweißrissempfindlichkeit als die herkömmlichen Vergleichsstähle 13 und 15.

Insgesamt beweisen die Ausführungsbeispiele, daß die unter die Erfindung fallenden Stähle bei hohen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre einen dichten, zusammenhängenden und insbesondere dauerhaften, gegen Korrosion, insbesondere Oxydation und Aufstickung schützenden Überzug aus Aluminiumoxyd bilden. Des weiteren besitzen diese

- 10 .-

30

Stähle auch bei hohen Temperaturen beständige Eigenschaften und lassen sich ohne Schwierigkeiten warmverformen und schweißen. Die Stähle eignen sich daher als Werkstoff für Teile von Abgassystemen, für Strahlungsrohre, Reaktoren, Heizelemente und andere, hohen Temperaturen und korrodierenden Atmosphären ausgesetzte Gegenstände; sie lassen sich auf verschiedene Weise, beispielsweise im Elektroofen oder Konveter, im Vakuum oder nach dem ESU-Verfahren erschmelzen und in üblicher Weise vergießen sowie warm- und kaltwalzen und zu Rohren strangpressen.

sg/my

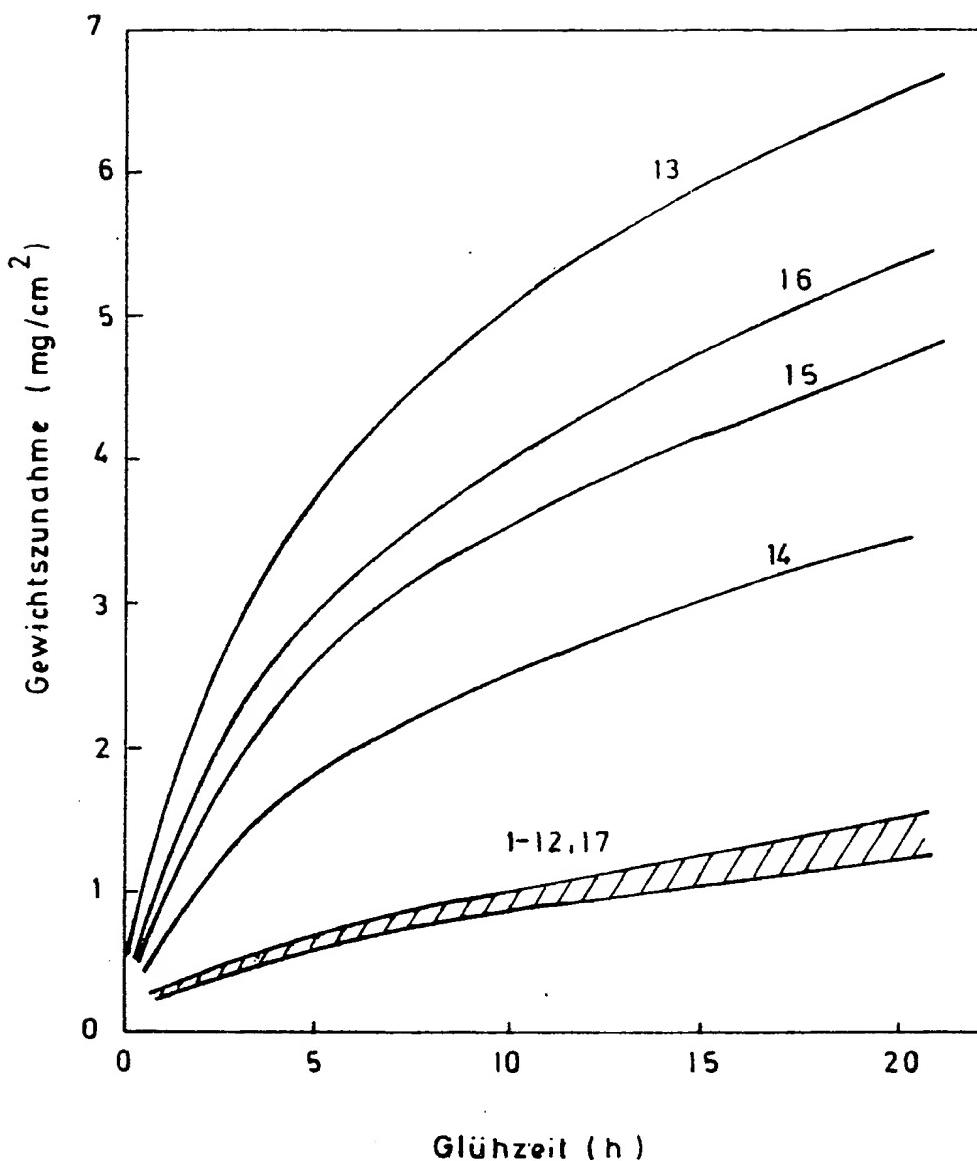
709818 / 0814

dr
Leerseite

35

2648968

Fig. 1



709818/0814

C22C

38-40

AT:28.10.1976 OT:05.05.1977

31 143 K

Fig. 2

2648968

Fig. 2a

Fig. 2b

100 μ

100 μ

Fig. 2c

$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

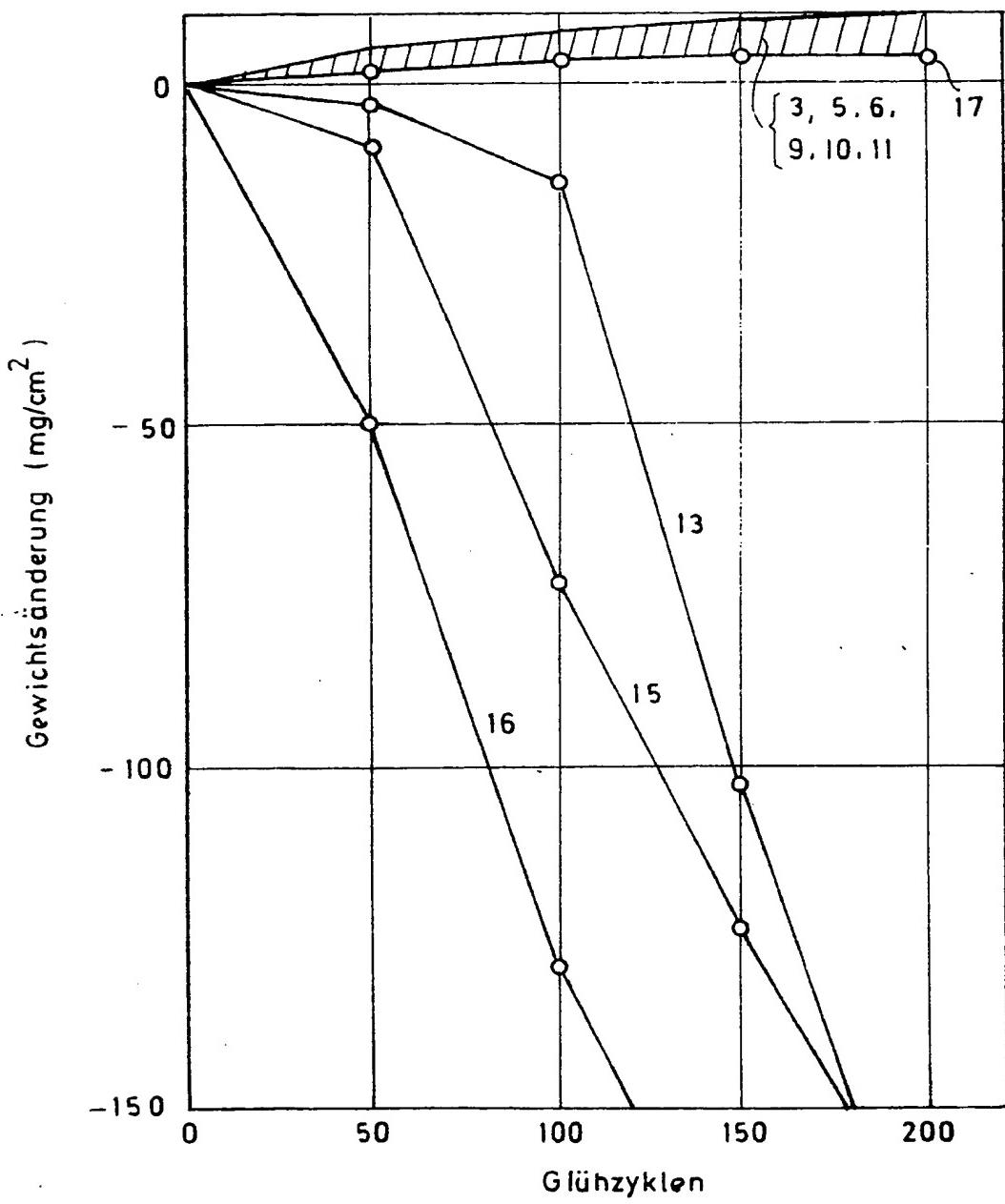
25 μ

709818 / 0814

31 143 K

33

Fig. 3



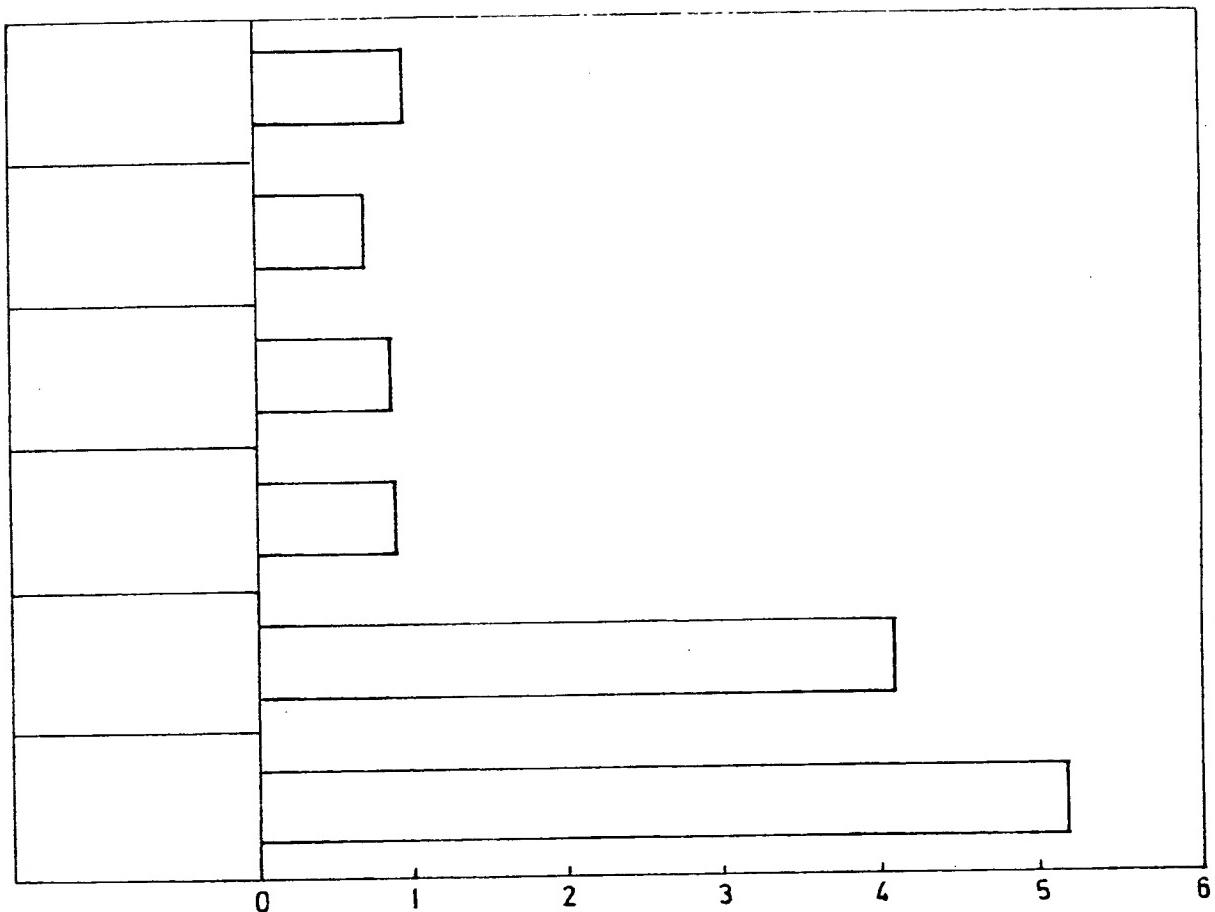
709818/0814

31 143 K

2648968

24

Fig. 4



709818/0814